



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000038545 A**(43) Date of publication of application: **08 . 02 . 00**

(51) Int. Cl. **C09D183/04**
B05D 7/24
C08J 9/26
C08L 83/04
C09D 5/25
// C09D105/00

(21) Application number: **11135618**(22) Date of filing: **17 . 05 . 99**(30) Priority: **18 . 05 . 99 JP 10135783**(71) Applicant: **JSR CORP**

(72) Inventor: **AKIIKE TOSHIYUKI**
KONNO KEIICHI
SHIBA TADAHIRO
GOTO KOHEI

(54) **COMPOSITION FOR FORMING FILM, METHOD
 FOR FORMING FILM, AND LOW-DENSITY FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which can form a film improved in adhesion, uniformity, dielectric properties, etc., by incorporating a hydrolyzate of a specified compound and/or a partial condensate thereof, a metal chelate compound, and an organic solvent.

SOLUTION: This composition is prepared by mixing 100 pts.wt. hydrolyzate obtained by adding 0.3-1.2 mol, per mol of the R₂O groups, of water to a compound (A) of the formula: R₁nSi(OR₂)_{4-n} and/or partial condensate thereof having a weight-average molecular weight of 500-100,000

(in terms of the polystyrene) with 0.5-300 mmol, desirably, 0.5-2000 mmol of a metal chelate compound (B) of the formula: R₃tM(OR₄)_{4-t}, 5-75 wt.% (based on component A) compound (C) which is capable of being compatibilized with or dispersed in component A and having a boiling point of a decomposition temperature of 250-450°C, and an organic solvent having a boiling point of 250°C or below and used in an amount 0.3-25 times the total weight of components A to C. In the formulae, R₁, R₂, and R₄ are each a monovalent organic group; n is 0-2; R₃ is a chelating agent; M is at least one metal selected among Ti, Zr, Al, Sn, Sb, Nb, Ta, and Pb; and (t) is 1-4.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-38545

(P2000-38545A)

(43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|------------------------------------|-------|----------------|-----------|
| C 0 9 D 183/04 | | C 0 9 D 183/04 | |
| B 0 5 D 7/24 | 3 0 2 | B 0 5 D 7/24 | 3 0 2 Y |
| C 0 8 J 9/26 | 1 0 2 | C 0 8 J 9/26 | 1 0 2 |
| C 0 8 L 83/04 | | C 0 8 L 83/04 | |
| C 0 9 D 5/25 | | C 0 9 D 5/25 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|--------------|-----------------------|----------|------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平11-135618 | (71) 出願人 | 000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22) 出願日 | 平成11年5月17日(1999.5.17) | (72) 発明者 | 秋池 利之 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ スアール株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平10-135783 | (72) 発明者 | 今野 圭一 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ スアール株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平成10年5月18日(1998.5.18) | (72) 発明者 | 柴 唯啓 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ スアール株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度膜

(57) 【要約】

【目的】 誘電率特性、密着性、塗膜の均一性等に優れた膜形成用組成物ならびに該組成物を硬化して得られる膜の製造方法を得る。

【構成】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方

$$R^1Si(OR^2)_n \quad (1)$$

(R¹ および R² は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、nは0~2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) 前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250~450℃である化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



(R^1 および R^2 は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、 n は0～2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) 前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250～450℃である化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (B)成分が下記一般式2で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の組成物。



(R^3 はキレート剤、 M はチタン、ジルコニウム、アルミニウム、スズ、アンチモン、ニオブ、タンタル、鉛から選ばれる少なくとも1種の金属、 R^4 は1価の有機基を示し、 t は1～4の整数を表す。)

【請求項3】 さらに(D)有機溶媒を含むことを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項4】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し加熱することを特徴とする膜の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し、前記(C)成分の沸点または分解温度未満の温度で加熱して(A)成分および(B)成分を一部硬化させ、ついで前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度で加熱を行い硬化することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1記載の組成物を基板に塗布し、前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度で

(A)成分および(B)成分を硬化させることを特徴とする膜の形成方法。

【請求項7】 請求項4、5または6記載の形成方法により得られる低密度膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、密着性、塗膜の均一性、誘電率特性等に優れた膜形成用組成物、該組成物を硬化して得られる膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子等における層間絶縁膜として、CVD法等の真空プロセスで形成されたシリカ(SiO_2)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきた。また半導体素子等の高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるオルガノポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜

が開発されている。しかしながら、半導体素子等のさらなる高集積化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率の層間絶縁膜材料が求められるようになってきた。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。かかる塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の無機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不十分であった。

【0004】本発明は、誘電率特性を改善し、下地に対する密着性等のバランスにも優れた層間絶縁膜用材料を提供することを目的とする。以下、本発明を詳細に説明する。

【0005】本発明は、

(A) 下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物およびその部分縮合物またはいずれか一方



(R^1 および R^2 は、同一でも異なっても良く、それぞれ1価の有機基を示し、 n は0～2の整数を表す。)

(B) 金属キレート化合物

(C) 前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250～450℃である化合物を含むことを特徴とする膜形成用組成物、該組成物を基板に塗布し加熱することを特徴とする膜の製造方法、ならびに該製造方法により得られる多孔質膜。

【0006】(A)成分

上記一般式(1)において1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において n が1または2のものを使用することが好ましい。一般式(1)で表されるアルキルアルコキシシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー n -プロポキシシラン、メチルトリー i so-プロポキシシラン、メチルトリー n -ブトキシシラン、メチルトリー s ec-ブトキシシラ

ン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、メチルト
 リフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチ
 ルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロボキシシ
 ラン、エチルトリーiso-プロボキシシラン、エチル
 トリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブ
 トキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、
 エチルトリフェノキシシラン、n-プロビルトリメトキ
 シシラン、n-プロビルトリエトキシシラン、n-プロ
 ビルトリーn-プロボキシシラン、n-プロビルトリー
 iso-プロボキシシラン、n-プロビルトリーn-ブ
 トキシシラン、n-プロビルトリーsec-ブトキシシ
 ラン、n-プロビルトリーtert-ブトキシシラン、
 n-プロビルトリフェノキシシラン、i-プロビルトリ
 メトキシシラン、i-プロビルトリエトキシシラン、i
 -プロビルトリーn-プロボキシシラン、i-プロビル
 トリーiso-プロボキシシラン、i-プロビルトリー
 n-ブトキシシラン、i-プロビルトリーsec-ブト
 キシシラン、i-プロビルトリーtert-ブトキシシ
 ラン、i-プロビルトリフェノキシシラン、n-ブチル
 トリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、
 n-ブチルトリーn-プロボキシシラン、n-ブチルト
 リーiso-プロボキシシラン、n-ブチルトリーn-
 ブトキシシラン、n-ブチルトリーsec-ブトキシシ
 ラン、n-ブチルトリーtert-ブトキシシラン、n
 -ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメ
 トキシシラン、sec-ブチル-トリエトキシシラ
 ン、sec-ブチル-トリーn-プロボキシシラン、s
 ec-ブチル-トリーiso-プロボキシシラン、s
 ec-ブチル-トリーn-ブトキシシラン、sec-ブチ
 ル-トリーsec-ブトキシシラン、sec-ブチル-
 トリーtert-ブトキシシラン、sec-ブチル-ト
 リフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、
 t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリーn-
 プロボキシシラン、t-ブチルトリーiso-プロボキ
 シシラン、t-ブチルトリーn-ブトキシシラン、t-
 ブチルトリーsec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ
 -tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキ
 シシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルト
 リエトキシシラン、フェニルトリーn-プロボキシシ
 ラン、フェニルトリーiso-プロボキシシラン、フェ
 ニルトリーn-ブトキシシラン、フェニルトリーsec-
 ブトキシシラン、フェニルトリーtert-ブトキシシ
 ラン、フェニルトリフェノキシシラン、ジメチルジメ
 トキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル-
 ジn-プロボキシシラン、ジメチル-ジiso-プロ
 ボキシシラン、ジメチル-ジn-ブトキシシラン、ジ
 メチル-ジsec-ブトキシシラン、ジメチル-ジ
 tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシ
 ラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシ
 シラン、ジエチル-ジn-プロボキシシラン、ジエチル

-ジiso-プロボキシシラン、ジエチル-ジn-
 ブトキシシラン、ジエチル-ジsec-ブトキシシ
 ラン、ジエチル-ジtert-ブトキシシラン、ジエチ
 ルジフェノキシシラン、ジn-プロビルジメトキシシ
 ラン、ジn-プロビルジエトキシシラン、ジn-ブ
 ロビル-ジn-プロボキシシラン、ジn-プロビル
 -ジiso-プロボキシシラン、ジn-プロビル-
 ジn-ブトキシシラン、ジn-プロビル-ジsec
 -ブトキシシラン、ジn-プロビル-ジtert
 -ブトキシシラン、ジn-プロビル-ジフェノキシ
 シラン、ジiso-プロビルジメトキシシラン、ジ
 iso-プロビルジエトキシシラン、ジiso-プロ
 ビル-ジn-プロボキシシラン、ジiso-プロビ
 ル-ジiso-プロボキシシラン、ジiso-プロ
 ビル-ジn-ブトキシシラン、ジiso-プロビル
 -ジsec-ブトキシシラン、ジiso-プロビル
 -ジtert-ブトキシシラン、ジiso-プロビ
 ル-ジフェノキシシラン、ジn-ブチルジメトキシ
 シラン、ジn-ブチルジエトキシシラン、ジn-ブ
 チル-ジn-プロボキシシラン、ジn-ブチル-ジ
 iso-プロボキシシラン、ジn-ブチル-ジn-
 ブトキシシラン、ジn-ブチル-ジsec-ブト
 キシシラン、ジn-ブチル-ジtert-ブトキシ
 シラン、ジn-ブチル-ジフェノキシシラン、ジ
 sec-ブチルジメトキシシラン、ジsec-ブチル
 ジエトキシシラン、ジsec-ブチル-ジn-プロ
 ボキシシラン、ジsec-ブチル-ジiso-プロ
 ボキシシラン、ジsec-ブチル-ジn-ブトキシ
 シラン、ジsec-ブチル-ジsec-ブトキシシ
 ラン、ジsec-ブチル-ジtert-ブトキシシ
 ラン、ジsec-ブチル-ジフェノキシシラン、ジ
 tert-ブチルジメトキシシラン、ジtert-
 ブチルジエトキシシラン、ジtert-ブチル-
 ジn-プロボキシシラン、ジtert-ブチル-ジ
 iso-プロボキシシラン、ジtert-ブチル-
 ジn-ブトキシシラン、ジtert-ブチル-ジsec
 -ブトキシシラン、ジtert-ブチル-ジte
 rt-ブトキシシラン、ジtert-ブチル-ジフェ
 ノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェ
 ニル-ジエトキシシラン、ジフェニル-ジn-プロ
 ボキシシラン、ジフェニル-ジiso-プロボキシシ
 ラン、ジフェニル-ジn-ブトキシシラン、ジフェ
 ニル-ジsec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジt
 ert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシ
 ラン、ジピニルトリメトキシシラン、γ-アミノプロビル
 トリメトキシシラン、γ-アミノプロビルトリエトキシ
 シラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシ
 ラン、γ-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、γ
 -トリフロロプロビルトリメトキシシラン、γ-トリフ
 ロロプロビルトリエトキシシラン等の1種または2種以

上が挙げられる。

【0007】本発明の膜形成用組成物において、上記一般式(1)で表される化合物のうち、 $n=1$ のアルキルトリアルコキシシランを使用することが特に好ましく、さらに、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニルトリエトキシシランを使用することが好ましく、さらに、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランを全アルキルアルコキシシランの70mol%以上使用することが、より耐熱性が高い硬化物となる膜形成用組成物が得られる点で好ましい。また、上記一般式(1)で表される化合物を加水分解、部分縮合させる際に、 R^2O- で表される基1モル当たり、0.3~1.2モルの水を用いることが好ましく、0.3~1.0モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.3~1.2モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下するおそれがなく、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下するおそれもないためである。

(A)成分が一般式(1)で表される化合物の部分縮合物である場合には、ポリスチレン換算重量平均分子量で500~100000であることが好ましい。

【0008】(B)成分

一般式(2)のR3において、キレート剤としてはアセチルアセトン、アセト酢酸エチルなどを挙げることができる。一般式(2)のR4において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式

(2)のR4においてアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。一般式(2)のMはチタン、ジルコニウム、アルミニウム、スズ、アンチモン、ニオブ、タンタル、鉛などが挙げられるが、これらのうちMはチタンまたはジルコニウムであることが好ましい。Mがチタンまたはジルコニウムである

(B)成分の具体例としては、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- n -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- i -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- n -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- sec -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ- t -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- n -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- i -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- n -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- sec -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ- t -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ

- n -プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- i -プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- n -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- sec -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ- t -ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- n -プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- i -プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- n -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- sec -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ- t -ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- n -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- i -プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- n -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- sec -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ- t -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- n -プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- i -プロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- n -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- sec -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ- t -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリス(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- n -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- i -プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- n -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- sec -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ- t -ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- n -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- i -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- n -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- sec -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ- t -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ- n -プロポキシ・トリス(ア

セチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート)、等のジルコニウムキレート化合物; 等の1種または2種以上が挙げられる。

【0009】特に、(*iso*-プロポキシ)_n チタン (アセチルアセトン)_{4-n}、(*t*は1~4の整数、以下同様である。)、(*iso*-プロポキシ)_n チタン (エチルアセチルアセテート)_{4-n}、(*n*-ブトキシ)_n チタン (アセチルアセトン)_{4-n}、(*n*-ブトキシ)_n チタン (エチルアセチルアセテート)_{4-n}、(*t*-ブトキシ)_n ジルコニウム (アセチルアセトン)_{4-n}、(*t*-ブトキシ)_n ジルコニウム (エチルアセチルアセテート)_{4-n}の1種または2種以上がキレート化合物として好ましい。

【0010】また、一般式(2)で表されるキレート化合物の使用量は、(A)成分である一般式(1)で表されるアルキルアルコキシランの加水分解物および/また

はその部分縮合物100重量部(固形物換算)に対して、通常、0.5~300mmol、好ましくは、0.5~200mmol、より好ましくは1~100mmolの範囲内の値である。

【0011】一般式(2)で表されるキレート化合物の使用量が0.5~300mmolの範囲内の値であれば、硬化後の塗膜厚さが均一となり、また、硬化後の塗膜の誘電率を低くすることができるためである。

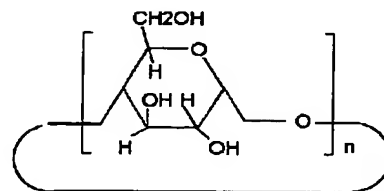
【0012】(C) 成分

10 本発明において前記(A)成分に相溶または分散し、沸点または分解温度が250~450℃である化合物としては①糖鎖構造を有する化合物、②ビニルアミド系重合体、③芳香族ビニル系重合体、④デンドリマー、⑤親油性化合物と分散剤、⑥超微粒子などを挙げることができる。本発明において、沸点および分解温度とは1気圧下での温度を示す。

①糖鎖構造を有する化合物

糖鎖構造を有する化合物としてはシクロデキストリン、ショ糖エステル、オリゴ糖、グルコース、フルクトース、マンニト、デンプン糖、D-ソルビット、デキストラン、ザンサンガム、カードラン、プルラン、シクロアミロース、異性化糖、マルチトール、酢酸セルロース、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、キチン、キトサンなどを挙げることができる。シクロデキストリンは下記式で表され、式中のnは6(α-シクロデキストリン)、7(β-シクロデキストリン)または8(γ-シクロデキストリン)である。

【0014】



【0015】本発明で使用する糖鎖構造を有する化合物は、その水酸基、またはアミノ基の一部または全部を変性することが好ましい。水酸基の化学変性としては、エーテル化、エステル化、トリアルキルシリル結合、ウレタン結合を含む変性が挙げられる。また、アミノ基の化学変性としては、アミド結合、尿素結合、イミド結合の導入が挙げられる。糖鎖構造を有する化合物のうち、分解後の孔径が小さくその制御も可能となるのでシクロデキストリンが好ましく、さらに化学変性としてはトリアルキルシリル変性やウレタン化が好ましく、特にトリメチルシリル変性が好ましい。糖鎖構造を有する化合物をトリメチルシリル基で変性するには、糖鎖構造を有する化合物にトリメチルクロロシランやトリメチルクロロシリ

ルアセトアミドなどのトリメチルシリル化剤を反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。糖鎖構造を有する化合物をウレタン基で変性するには、糖鎖構造を有する化合物にフェニルイソシアナートやヘキシルイソシアナートなどのウレタン化剤を反応させればよく、通常、糖鎖構造を有する化合物の水酸基の5～100%を置換すればよい。

②ビニルアミド系重合体

ビニルアミド重合体としては、ポリ（N-ビニルアセトアミド）、ポリ（N-ビニルピロリドン、ポリ（2-メチル-2-オキサゾリン）、ポリ（N、N-ジメチルアクリルアミド）などが挙げられる。

③芳香族ビニル系重合体

芳香族ビニル系重合体としては、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリ α -メチルスチレンなどが挙げられる。

④デンドリマー

デンドリマーとしては、ベンジルエーテル系、フェニルアセチレン、ポリアミン系、ポリアミド系が挙げられるが、熱分解性の観点からポリアミン系が好ましい。

⑤親油性化合物と分散剤

親油性化合物と分散剤は、親油化合物のみでは（A）成分と広い組成範囲で相溶しないが、分散剤と共存することによって、（A）成分と広い組成範囲で相溶するものである。親油性化合物としては、ポリカルボン酸エステル、例えばジデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジドデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、トリス（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリドデシルトリメリテート、テトラブチルピロメリテート、テトラヘキシルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート、ビス（2-エチルヘキシル）ドデカンジオエート、ビスデシルドデカンジオエートなどを挙げることができる。これらの親油性化合物を相溶させる分散剤としては、オクタノール、ラウリルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコールなどの高級アルコールを挙げることができる。分散剤としての高級アルコールの使用量は親油性化合物に対し0.1～10倍量（重量）の範囲で使用できる。

⑥超微粒子

超微粒子は、粒径100nm以下の重合体粒子であって、通常の乳化重合で、乳化剤の種類、乳化剤濃度、攪拌速度などで粒径を制御されたものであって、芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリレート化合物の単量体から、粒径制御のために架橋性単量体を使用して調製されるものである。

【0016】（C）成分の使用量は、（A）成分に対して通常5～75重量%である。（C）成分の使用割合が5重量%以下では、誘電率を下げる効果は小さく、75重量%以上では機械的強度が低下する。

（D）成分

本発明では、通常上記（A）～（C）成分を有機溶媒に溶解して使用する。本発明で使用する有機溶媒は、沸点が250℃未満の有機溶媒が好ましく、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、エチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル溶媒、エチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテートエーテル溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート等のカルボン酸エステル系溶媒等の1種単独または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0017】また、本発明において、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メチルアミルケトン、乳酸エチル、メトキシメチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネートを溶媒として用いると、塗布膜の均一性及び誘電率特性がより優れたものとなるため、これらの溶媒を使用することが特に好ましい。本発明において沸点250℃未満の有機溶媒の使用量は、（A）成分、（B）成分および（C）成分の総重量の0.3～25倍量（重量）の範囲である。

【0018】（E）成分

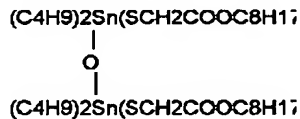
本発明においては、上記（A）～（D）成分以外に水を使用することが好ましい。水の使用割合は（A）成分と（B）成分のアルコキシ、またはアリロキシ基の総和に対し、0.1から1の範囲の当量である。

【0019】（F）成分

本発明においては、上記（A）～（E）成分以外に硬化触媒を使用することもできる。硬化触媒としては、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸等のアルカリ金属塩：水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、りん酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物；1,2-エチレンジアミン、1,6-ヘキシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類や、エポキシ樹脂の硬化剤とし

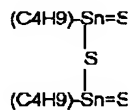
て用いられる各種変性アミン類；3-アミノプロピトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン化合物； $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ 、 $Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 等のカルボン酸型有機スズ化合物； $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、

【0020】



等のメルカプチド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=S$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=S$ 、

【0021】



【0022】等のスルフィド型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn=O$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=O$ 等の酸化物型有機錫化合物と、エチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物等の有機錫化合物等を挙げることができる。

【0023】本発明の組成物は上記(A)～(D)成分および必要に応じて他の成分を混合することにより製造することができる。本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられ、塗布方法としてはスピンコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。ここで、形成する塗膜の厚さは、層間絶縁膜の場合で通常0.2～20μmである。ついで、形成された塗膜を加熱するが、このときの加熱温度は(C)成分および必要により使用される(E)成分が有する沸点または分解温度未満の温度である。本発明では、(A)成分および(B)成分の硬化膜が細孔を有するように塗膜の加熱条件を選定する必要がある。この加熱方法としては、形成した塗膜を前記(C)成分の沸点または分解温度未満の温度で加熱して(A)成分および(B)成分を一部硬化させ、ついで前記(C)成分の沸点または分解温度以上の温度か

ら最終硬化温度まで加熱し、多孔性の硬化物とする方法などが挙げられる。通常、(C)成分の沸点または分解温度は250～450℃であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。

【0024】また、本発明の膜の製造方法において、膜形成用組成物を減圧状態で加熱するが、好ましくは0.5 torr以下の減圧状態で加熱することである。このような減圧状態で膜形成用組成物を加熱(反応)することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。なお、減圧状態は、一例として真空オーブンを用いて達成することができる。

【0025】また、本発明の膜の製造方法において、膜形成用組成物を不活性ガス中で加熱するが、この不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガス、などを挙げることができるが、好ましくは窒素(窒素雰囲気を含む)中が好ましい。本発明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば5 ppm以下の値となるように使用することが好ましい。このように不活性ガス中で加熱(反応)することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。すなわち、加熱時における周囲の酸素濃度を低下させることにより、当該膜の熱酸化による劣化が抑制され、当該膜の誘電率をより低い値とすることができる。本発明の組成物を本発明の方法によって加熱して得られた膜は、通常100 nm以下の細孔を有し、空隙率は5～70%である。また膜の誘電率は、通常、2.5～1.2である。本発明の膜は、絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

【0026】

【実施例】以下、この発明の実施の形態を、実施例に基づいて説明する。但し、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

【0027】実施例1

(1) メチルトリメトキシシラン101.5 g、メトキシプロピオン酸メチル276.76 g、テトラインプロポキシチタン/アセト酢酸エチル錯体9.737 gの混合溶液を60℃に加熱しながら、γ-ブチロラクトン/水(重量比4.58)混合物112.32 gを1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後さらに60℃で1時間反応させ、ポリシロキサンゾルを得た。

(2) 上記(1)で得たポリシロキサンゾルを12 g、水酸基の50%をトリメチルシリル基で置換したシクロデキストリン0.8 gを混合し、得られた混合物をITO基板上にスピンコート法により膜厚1.39 μmに塗布し、80℃で5分間、ついで200℃で5分間加熱した後、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに450℃で1

時間加熱し、無色透明の膜を形成した。また、膜形成後のITO基板の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、10nm以下の空孔の形成が確認された。さらに、得られた膜を下記のとおり評価した。結果を表1に示す。(膜形成用組成物の評価)

【0028】1. 塗膜の均一性

得られた膜の外観を目視にて観察し、さらに、触針式表面粗さ計(日本真空技術(株)製、Dektak3030)を用いて、当該塗膜の表面粗さ(Ra)を測定した。そして、塗膜の外観および得られた表面粗さ(Ra)の結果から塗膜の均一性を、以下の基準で以て評価した。評価結果を表1に示す。

○: 外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ(Ra)の値が200オングストローム未満。

△: 外観上、はじきやむらがなく、かつ、表面粗さ(Ra)の値が200オングストローム以上。

×: 外観上、はじきやむらがある。

【0029】2. 酸素プラズマアッシング性

得られた膜における有機基の吸収強度を、フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)(日本電子(株)製、JIR-5500)を用いて測定した。次いで、バレル型酸素プラズマアッシング装置を用い、当該塗膜に対して、1torr、800W、500Sccmの条件で以て、20分間、酸素プラズマ処理を行った。それから、酸素プラズマ処理後の塗膜における有機基の1270cm⁻¹付近のSiに結合したメチル基の変角振動の強度を、上記FT-IRを用いて測定した。このようにして測定した強度の変化から、以下の基準で以て、酸素プラズマアッシング性を評価した。評価結果を表1に示す。

○: 有機基の吸収強度の変化が40%未満

△: 有機基の吸収強度の変化が40%以上60%未満

×: 有機基の吸収強度の変化が60%以上

【0030】3. 密着性試験

得られた塗膜に対して、PCT(Pressure Cooker Test)装置(平山製作所製、PC-242HS-A)を用いて、121℃、100%RH、2気圧の条件で以て湿熱処理を施した。その後、湿熱処理を施した塗膜に対して、JIS K5400に準拠して基盤目試験(テープ剥離試験)を施した。そして、同様の試験を3回繰り返し、100個の基盤目のうち、剥がれずに下地としてのシリコンウエハーから剥がれが生じなかった基盤目数の平均値(n)を算出し、下地に対する密着性として評価した。測定結果を表1に示す。

○: nが100

△: nが50以上

×: nが50未満

【0031】4. 誘電率

得られた膜に対して、周波数100kHzの周波数で以*

*て、横河・ヒューレットパッカード(株)製HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いて当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

【0032】5. 耐熱性

得られた膜形成用組成物を、セイコー電子工業(株)製のSSC5200熱重量分析装置(TGA)を用いて、窒素雰囲気中、10℃/分の昇温速度で以て加熱し、当該膜形成用組成物の5%重量減温度を測定した。

10 6. 密度

シリコンウエハーにスピコートで塗工した膜の膜厚から塗膜の体積と塗膜の重量から密度を求めた。

7. 空隙率

空隙率は空隙形成剤未添加のシリコンウエハーに塗工した塗膜との密度比較から次の計算式から求めた。

空隙率(%) = (1 - (空隙形成塗膜の密度 / 空隙形成剤未添加塗膜の密度))。

なお、空隙形成塗膜とは本実施例で得られた膜を、空隙形成剤未添加塗膜とは本実施例において(C)成分を添加しない以外は実施例と同様にして得た膜を示す。

【0033】実施例2

実施例1(1)で得られたポリシロキサンゾルを15g、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート1.5gおよびラウリルアルコール3.0gを混合し、得られた混合物をITO基板上にスピコート法により膜厚1.12μmに塗布し、真空中で340℃から380℃まで90分、さらに450℃で1時間加熱し、無色透明の膜を得た。得られた膜について実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。また、膜形成後のITO基板の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、100nm以下の空孔の形成が確認された。

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 |
|--------------|------|------|
| 塗膜の均一性 | ○ | ○ |
| 酸素プラズマアッシング性 | ○ | ○ |
| 密着性 | ○ | ○ |
| 誘電率 | 1.96 | 2.11 |
| 耐熱性(°C) | >600 | >600 |
| 密度 | 1.08 | 1.14 |
| 空隙率(%) | 16 | 11 |

【0035】

【発明の効果】本発明の組成物を硬化して得られる膜は、塗膜の均一性、酸素プラズマアッシング性、密着性、誘電率特性、耐熱性に優れる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
// C 0 9 D 105/00

識別記号

F I
C 0 9 D 105/00

テーマコード(参考)

(72)発明者 後藤 幸平
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ
スアール株式会社内